

09.09.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月11日

出願番号
Application Number: 特願2002-299669
[ST. 10/C]: [JP2002-299669]

出願人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

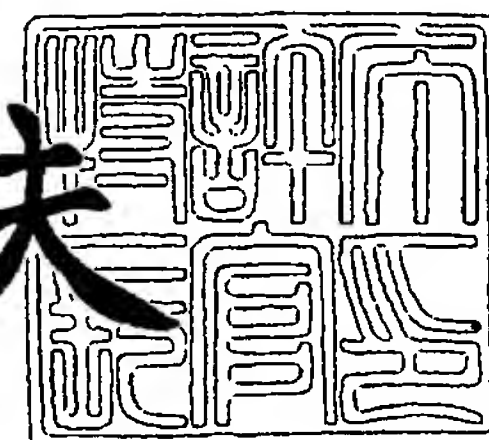
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01549

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社
 内

 【氏名】 松村 健一

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社
 内

 【氏名】 仁木 章博

【特許出願人】

 【識別番号】 000002174

 【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100086586

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 安富 康男

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-221564

 【出願日】 平成14年 7月30日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033891

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 融点が 1 4 0 ～ 2 8 0 ℃ の結晶性ポリマー、ガラス転移温度が 5 0 ～ 8 0 ℃ である非結晶性ポリエステル (A 1)、及び、ガラス転移温度が 5 0 ～ 7 0 ℃ であって重量平均分子量が 3 0 0 0 ～ 8 0 0 0 である非結晶性ポリエステル (B 1) を含有するトナー用樹脂組成物であって、前記非結晶性ポリエステル (B 1) の重量平均分子量は、前期非結晶性ポリエステル (A 1) の重量平均分子量よりも小さいものであることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項 2】 非結晶性ポリエステル (A 1) と非結晶性ポリエステル (B 1) との含有量の合計が 5 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 3】 非結晶性ポリエステル (A 1) と非結晶性ポリエステル (B 1) との含有量の合計が 7 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 4】 非結晶性ポリエステル (A 1) と非結晶性ポリエステル (B 1) との合計に対する非結晶性ポリエステル (A 1) の割合が 1 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のトナー用樹脂。

【請求項 5】 融点が 1 4 0 ～ 2 8 0 ℃ の結晶性ポリマー、ガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃ であって 1 5 0 ℃ における溶融粘度が 5 0 0 0 ～ 1 0 万 m P a ・ s である非結晶性ポリエステル (A 2)、及び、ガラス転移点温度が 5 0 ～ 7 0 ℃ であって 1 5 0 ℃ における溶融粘度が 1 0 0 ～ 5 0 0 0 m P a ・ s である非結晶性ポリエステル (B 2) を含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項 6】 非結晶性ポリエステル (A 2) と非結晶性ポリエステル (B 2) との含有量の合計が 5 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 5 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 7】 非結晶性ポリエステル (A 2) と非結晶性ポリエステル (B 2) との含有量の合計が 7 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 5 記載のトナ

一用樹脂組成物。

【請求項 8】 非結晶性ポリエステル（A 2）と非結晶性ポリエステル（B 2）との合計に対する非結晶性ポリエステル（A 2）の割合が 1 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 5、6 又は 7 記載のトナー用樹脂。

【請求項 9】 融点が 1 4 0 ～ 2 8 0 ℃の結晶性ポリマーセグメントとガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃の非結晶性ポリエステルセグメントとからなるブロック共重合体、ガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃である非結晶性ポリエステル（A 1）、及び、ガラス転移点温度が 5 0 ～ 7 0 ℃であって重量平均分子量が 3 0 0 0 ～ 8 0 0 0 である非結晶性ポリエステル（B 1）を含有するトナー用樹脂組成物であって、

前記非結晶性ポリエステル（B 1）の重量平均分子量は、前記非結晶性ポリエステル（A 1）の重量平均分子量よりも小さいものであることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項 1 0】 非結晶性ポリエステル（A 1）と非結晶性ポリエステル（B 1）との含有量の合計が 5 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 9 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 1 1】 非結晶性ポリエステル（A 1）と非結晶性ポリエステル（B 1）との含有量の合計が 7 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 9 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 1 2】 非結晶性ポリエステル（A 1）と非結晶性ポリエステル（B 1）との合計に対する非結晶性ポリエステル（A 1）の割合が 1 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 9、1 0 又は 1 1 記載のトナー用樹脂。

【請求項 1 3】 ブロック共重合体中のガラス転移点温度が 3 0 ～ 8 0 ℃である非結晶性ポリエステルセグメントと、非結晶性ポリエステル（A 1）及び非結晶性ポリエステル（B 1）とが相溶することを特徴とする請求項 9、1 0、1 1 又は 1 2 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 1 4】 融点が 1 4 0 ～ 2 8 0 ℃の結晶性ポリマーセグメントとガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃の非結晶性ポリエステルセグメントとからなるブロック共重合体、ガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃であって 1 5 0 ℃における溶融粘

度が5000～10万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である非結晶性ポリエステル(A2)、及び、ガラス転移点温度が50～70℃であって150℃における熔融粘度が100～5000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である非結晶性ポリエステル(B2)を含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項15】 非結晶性ポリエステル(A2)と非結晶性ポリエステル(B2)との含有量の合計が50重量%以上であることを特徴とする請求項14記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項16】 非結晶性ポリエステル(A2)と非結晶性ポリエステル(B2)との含有量の合計が70重量%以上であることを特徴とする請求項14記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項17】 非結晶性ポリエステル(A2)と非結晶性ポリエステル(B2)との合計に対する非結晶性ポリエステル(A2)の割合が10重量%以上であることを特徴とする請求項14、15又は16記載のトナー用樹脂。

【請求項18】 ブロック共重合体中のガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントと、非結晶性ポリエステル(A2)及び非結晶性ポリエステル(B2)とが相溶することを特徴とする請求項14、15、16又は17記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項19】 結晶性ポリマーは、結晶性ポリエステルであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17又は18記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項20】 結晶性ポリマーは、ポリアミドであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17又は18記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項21】 ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定した分子量において、重量平均分子量(M_w)が 10^6 以上であるポリマー成分が5重量%以下であり、かつ、重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n)が5以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19又は20記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 22】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 又は 21 記載のトナー用樹脂組成物を用いてなることを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真等において静電荷像を現像する方式として、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式において、通常、トナーはキャリアと呼ばれる鉄粉、ガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電氣的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、加熱ローラ等によって定着されて永久可視像となる。

【0003】

定着の方法としては、トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した熱定着ローラの表面に、被定着シートのトナー画像を圧接触させながら通過せしめることにより行う加熱ローラ法が汎用されている。

【0004】

この熱定着ローラ法において、消費電力等の経済性を向上させるため、及び、複写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナーが求められている。

しかしながら、上記の低温定着性を改善しようとする、トナーの一部が熱定着ローラ表面に付着し、それが紙に再転写するといったオフセット現象が起りやすくなったり、樹脂同士が様々な環境を通して受ける熱によってトナーが凝集するブロッキング現象が起りやすくなるといった問題がある。

【0005】

これらの問題に対して、特許文献 1 には、トナーのバインダー樹脂として、テレフタル酸と炭素数 2～6 の直鎖型アルキレングリコールから導かれる単位とを全

使用モノマー単位に対して50モル%以上含む結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、定着可能な温度幅が狭く、低温定着性を損なうことなく、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性を保つことが困難であった。

【0006】

特許文献2には、トナーのバインダー樹脂として、3価以上の多価単量体、芳香族ジカルボン酸、及び、分岐鎖を持つ脂肪族アルコールを50モル%以上含む脂肪族アルコールを重合してなる非結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、非結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、低温定着性が充分ではなかった。

【0007】

特許文献3及び特許文献4には低温定着性と高温耐高温オフセット性のバランスに優れたトナーとして、軟化点の異なる2種類のポリエステルをトナー用樹脂として含有するトナーが提案されている。

しかしながら、上記2種類のポリエステルの相溶性は充分とはいえず軟化点が高いポリエステルがブロッキングを起こしやすくなったり、定着ローラに付着しフィルミングを起こしやすくなったりするといった問題があり、また、相溶性が充分ではないので樹脂の透明性も低いという問題もあった。

【0008】

特許文献5には、トナーのバインダー樹脂として、低融点結晶性ポリエステルと高融点結晶性ポリエステルのブロック共重合体を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、バインダー樹脂は白濁した樹脂となるため透明な樹脂を得ることができないといった問題があった。

【0009】

また、トナー用樹脂のガラス転移点温度以上にトナーがさらされるとブロッキング現象が起こりやすいことから、ブロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂の検討も進められている。低温定着温度はそれほど低くはないがブ

ロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂として、例えば、特許文献 6 にはポリエステル樹脂の組成を特定組成とすると効果があることが示されており、また、特許文献 7 にはポリエステル樹脂の組成を特定しガラス転移点温度を 4 5 ～ 7 0 ℃ とすると効果があることが示されている。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、これらの技術では常温でのブロッキング現象は発現しにくくはなるものの、これらのトナー用樹脂を用いてもトナー用樹脂のガラス転移点温度付近の温度にトナーがさらされるとやはりブロッキング現象を起こしてしまうという問題があった。

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】

特許第 2 9 8 8 7 0 3 号公報

【特許文献 2】

特許第 2 7 0 4 2 8 2 号公報

【特許文献 3】

特開平 4 - 9 7 3 6 6 号公報

【特許文献 4】

特開平 4 - 3 1 3 7 6 0 号公報

【特許文献 5】

特公平 5 - 4 4 0 3 2 号公報

【特許文献 6】

特開平 4 - 3 3 7 7 4 1 号公報

【特許文献 7】

特開平 1 0 - 3 6 4 9 0 号公報

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とする。

【0 0 1 3】

【課題を解決するための手段】

本発明 1 は、融点が 1 4 0 ～ 2 8 0 ℃ の結晶性ポリマー、ガラス転移温度が 5 0 ～ 8 0 ℃ である非結晶性ポリエステル (A 1) 、及び、ガラス転移温度が 5 0 ～ 7 0 ℃ であって重量平均分子量が 3 0 0 0 ～ 8 0 0 0 である非結晶性ポリエステル (B 1) を含有するトナー用樹脂組成物であって、前記非結晶性ポリエステル (B 1) の重量平均分子量は、前期非結晶性ポリエステル (A 1) の重量平均分子量よりも小さいものであるトナー用樹脂組成物である。

【0 0 1 4】

本発明 2 は、融点が 1 4 0 ～ 2 8 0 ℃ の結晶性ポリマー、ガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃ であって 1 5 0 ℃ における溶融粘度が 5 0 0 0 ～ 1 0 万 m P a ・ s である非結晶性ポリエステル (A 2) 、及び、ガラス転移点温度が 5 0 ～ 7 0 ℃ であって 1 5 0 ℃ における溶融粘度が 1 0 0 ～ 5 0 0 0 m P a ・ s である非結晶性ポリエステル (B 2) を含有するトナー用樹脂組成物である。

【0 0 1 5】

本発明 3 は、融点が 1 4 0 ～ 2 8 0 ℃ の結晶性ポリマーセグメントとガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃ の非結晶性ポリエステルセグメントとからなるブロック共重合体、ガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃ である非結晶性ポリエステル (A 1) 、及び、ガラス転移点温度が 5 0 ～ 7 0 ℃ であって重量平均分子量が 3 0 0 0 ～ 8 0 0 0 である非結晶性ポリエステル (B 1) を含有するトナー用樹脂組成物であって、前記非結晶性ポリエステル (B 1) の重量平均分子量は、前記非結晶性ポリエステル (A 1) の重量平均分子量よりも小さいものであるトナー用樹脂組成物である。

【0 0 1 6】

本発明 4 は、融点が 1 4 0 ～ 2 8 0 ℃ の結晶性ポリマーセグメントとガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃ の非結晶性ポリエステルセグメントとからなるブロック共重合体、ガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃ であって 1 5 0 ℃ における溶融粘度が 5 0 0 0 ～ 1 0 万 m P a ・ s である非結晶性ポリエステル (A 2) 、及び、ガラス転移点温度が 5 0 ～ 7 0 ℃ であって 1 5 0 ℃ における溶融粘度が 1 0 0 ～ 5 0

00 mPa・sである非結晶性ポリエステル（B2）を含有するトナー用樹脂組成物である。

【0017】

なお、本明細書において、結晶性ポリマーとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示し、結晶化度が10%を超えるポリマーを意味し、非結晶性ポリエステルとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示さず、結晶化度が10%以下であるポリエステルを意味する。

以下に本発明を詳述する。

【0018】

本発明1のトナー用樹脂組成物は、融点が140℃～280℃の結晶性ポリマー（以下、高融点結晶性ポリマーともいう）、非結晶性ポリエステル（A1）及び非結晶性ポリエステル（B1）を含有する。

【0019】

上記高融点結晶性ポリマーの融点の下限は140℃、上限は280℃である。140℃未満であると、耐高温オフセット性に劣り、280℃を超えると、非結晶性ポリエステルとの混合時に280℃を超える高温で熔融させる必要があることから、生産性が格段に悪化してしまう。好ましい下限は200℃、好ましい上限は240℃である。

【0020】

上記高融点結晶性ポリマー成分の重量平均分子量の下限は3000、上限は30万である。3000未満であると、十分な耐高温オフセット性が得られず、30万を超えると、低温定着性に劣る。好ましい下限は8000、上限は25万であり、より好ましい下限は2万、より好ましい上限は20万である。

【0021】

上記高融点結晶性ポリマー成分としては特に限定されないが、結晶性ポリエステル（以下、高融点結晶性ポリエステルともいう）又は結晶性ポリアミド（以下、高融点結晶性ポリアミドともいう）が好適である。

【0022】

上記高融点結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸及びジオールを縮重合させることにより得られる。

上記ジカルボン酸としては、例えば、*o*-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。なかでも、結晶性を付与するために、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び、これらの無水物及び低級アルキルエステルが好適に用いられる。

【0023】

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパングリコール、1, 4-ブタングリコール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパングリコール、1, 3-ブタングリコール、2, 3-ブタングリコール、ネオペンチルグリコール（2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール）、1, 2-ヘキサングリコール、2, 5-ヘキサングリコール、2-メチル-2, 4-ペンタングリコール、3-メチル-1, 3-ペンタングリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサングリコール等の脂肪族ジオール類；2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1, 4-シクロヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

なお、ビスフェノールを含む場合は、耐オフセット性に優れるトナー用樹脂組成物が得られる。しかし、ビスフェノールを多量に含むトナー用樹脂組成物は着色する恐れがある。よって、着色のないトナー用樹脂を得たい場合にはジオールとしてビスフェノールを含有しないことが好ましい。

【0024】

上記高融点結晶性ポリエステルとしては、低温定着性と高温耐オフセット性のバランスに優れるトナーが得られることから、1, 4-シクロヘキサンジメタノー

ルとエチレングリコールとテレフタル酸とを共重合させたものが好ましい。

更に高温耐オフセット性を向上するためには、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）等を用いてなるものが好ましい。

更に低温定着性を向上させ、ブロッキングを防ぐためには上記高融点結晶性ポリエステルは、ポリブチレンテレフタレート（PBT）を用いてなるものが好ましい。また、ポリブチレンテレフタレート（PBT）用いてなるものは、非結晶性ポリエステルとの相溶性が良好であり、また結晶化速度が速い点からも好ましい。

【0025】

上記高融点結晶性ポリアミドとしては、4-ナイロン、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6, 10-ナイロン、6, 12-ナイロン等の脂肪族ナイロン；芳香族ナイロン、脂環族ナイロン等が挙げられる。

結晶性ポリアミドは分子間の凝集力が強いため、ポリエステルに対して少量用いるだけで耐高温オフセット性を発現させることができ、樹脂自体の強度を増大することができる。

【0026】

本発明1のトナー用樹脂組成物は、非結晶性ポリエステル（A1）及び非結晶性ポリエステル（B1）を含有する。

これらの非結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合させることにより得られる。

上記ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸これらの無水物及び低級アルキルエステル等のジカルボン酸等が挙げられる。

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコ

ール、テトラエチレングリコール等の脂肪族ジオール類；1，4-シクロヘキサジオール、1，4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

【0027】

上記非結晶性ポリエステル（A1）のガラス転移点温度の下限は50℃、上限は80℃である。50℃未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が十分に得られず、80℃を超えると、低温定着性が大きく悪化する。好ましい下限は55℃、好ましい上限は65℃である。

また、上記非結晶性ポリエステル（B1）のガラス転移点温度の下限は50℃、上限は70℃である。50℃未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が十分に得られず、70℃を超えると、低温定着性が大きく悪化する。

【0028】

上記非結晶性ポリエステル（B1）の重量平均分子量の下限は3000、上限は8000である。3000未満であると、樹脂の強度が低くなり得られるトナーの耐久性が不十分になり、8000を超えると、優れた低温定着性を発現することができなくなる。

上記非結晶性ポリエステル（A1）の重量平均分子量の好ましい下限は5000、好ましい上限は2万である。ただし、上記非結晶性ポリエステル（B1）の重量平均分子量は、上記非結晶性ポリエステル（A1）の重量平均分子量よりも小さいものでなくてはならない。上記非結晶性ポリエステル（B1）の重量平均分子量が上記非結晶性ポリエステル（A1）の重量平均分子量よりも小さいことにより、低温定着性を大幅に向上することができる。

【0029】

上記非結晶性ポリエステル（B1）の酸価の好ましい下限は10、好ましい上限は80である。10未満であると、十分な低温定着性を発現することが困難になることがあり、80を超えると、得られるトナーの帯電を制御しにくくなることがある。

【0030】

本発明1のトナー用樹脂組成物において、上記非結晶性ポリエステル（A1）及

び非結晶性ポリエステル (B 1) の含有量は、50重量%以上であることが好ましい。50重量%未満であると、低温定着性が悪くなることがある。より好ましくは70重量%以上である。

【0031】

また、上記非結晶性ポリエステル (A 1) と上記非結晶性ポリエステル (B 1) との合計に対する上記非結晶性ポリエステル (A 1) の割合は10重量%以上であることが好ましい。10重量%未満であると、得られるトナーの耐久性が劣ったものとなることがある。より好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上である。

【0032】

本発明2のトナー用樹脂組成物は、融点が140℃～280℃の結晶性ポリマー、非結晶性ポリエステル (A 2) 及び非結晶性ポリエステル (B 2) を含有する。

上記融点が140℃～280℃の結晶性ポリマーとしては、本発明1のトナー用樹脂組成物で用いたものと同様のものを用いることができる。

【0033】

上記非結晶性ポリエステル (A 2) のガラス転移点温度の下限は50℃、上限は80℃である。50℃未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が十分に得られず、80℃を超えると、低温定着性が大きく悪化する。好ましい下限は55℃、好ましい上限は65℃である。

また、上記非結晶性ポリエステル (B 2) のガラス転移点温度の下限は50℃、上限は70℃である。50℃未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が十分に得られず、70℃を超えると、低温定着性が大きく悪化する。

【0034】

上記非結晶性ポリエステル (A 2) の150℃における溶融粘度の下限は5000 mPa・s、上限は10万mPa・sである。5000 mPa・s未満であると、得られるトナーの耐高温オフセット性が不十分となり、10万mPa・sを超えると、低温定着性が不十分となる。

上記非結晶性ポリエステル (B 2) の150℃における溶融粘度の下限は100

mPa・s、上限は5000mPa・sである。100mPa・s未満であると、得られるトナーの保存性に劣り、5000mPa・sを超えると、低温定着性の向上効果が不十分となる。

このように熔融粘度の異なる2種の非結晶性ポリエステルを含有することにより、低温定着性を大幅に向上することができる。

なお、上記熔融粘度は、例えば、高化式フローテスター等を用いることにより測定することができる。

【0035】

上記非結晶性ポリエステル(B2)の酸価の好ましい下限は10、好ましい上限は80である。10未満であると、十分な低温定着性を発現することが困難になることがあり、80を超えると、得られるトナーの帯電を制御しにくくなることがある。

【0036】

本発明のトナー用樹脂組成物において、上記非結晶性ポリエステル(A2)及び非結晶性ポリエステル(B2)の含有量は、50重量%以上であることが好ましい。50重量%未満であると、低温定着性が悪くなることがある。より好ましくは70重量%以上である。

【0037】

また、上記非結晶性ポリエステル(A2)と上記非結晶性ポリエステル(B2)との合計に対する上記非結晶性ポリエステル(A2)の割合は10重量%以上であることが好ましい。10重量%未満であると、得られるトナーの耐久性が劣ったものとなることがある。より好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上である。

【0038】

本発明3のトナー用樹脂組成物は、ブロック共重合体、非結晶性ポリエステル(A1)及び非結晶性ポリエステル(B1)を含有する。

上記非結晶性ポリエステル(A1)及び非結晶性ポリエステル(B1)としては、本発明1で用いたものと同様のものを用いることができる。

【0039】

上記ブロック共重合体は、融点が140～280℃の結晶性ポリマーセグメント（以下、高融点結晶性ポリマーセグメントともいう）と、ガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメント（以下、非結晶性ポリエステルセグメントともいう）とからなる。

【0040】

上記高融点結晶性ポリマーセグメントの融点の下限は140℃、上限は280℃である。140℃未満であると、耐高温オフセット性に劣り、280℃を超えると、非結晶性ポリエステルとの混合時に280℃を超える高温で熔融させる必要があることから、生産性が格段に悪化してしまう。好ましい下限は200℃、好ましい上限は240℃である。

【0041】

上記高融点結晶性ポリマーセグメントとしては特に限定されないが、結晶性ポリエステルに由来するもの（以下、高融点結晶性ポリエステルセグメントともいう）又は結晶性ポリアミドに由来するもの（以下、高融点結晶性ポリアミドセグメントともいう）が好適である。

【0042】

上記高融点結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸及びジオールを縮重合させることにより得られるポリマーに由来する。

上記ジカルボン酸としては、例えば、*o*-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。なかでも、結晶性を付与するために、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び、これらの無水物及び低級アルキルエステルが好適に用いられる。

【0043】

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパングリコール、1,4-ブタングリコール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコ

ール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール (2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール)、1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール等の脂肪族ジオール類；2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

なお、ビスフェノールを含む場合は、耐オフセット性に優れるトナー用樹脂組成物が得られる。しかし、ビスフェノールを多量に含むトナー用樹脂組成物は着色する恐れがある。よって、着色のないトナー用樹脂を得たい場合にはジオールとしてビスフェノールを含有しないことが好ましい。

【0044】

上記高融点結晶性ポリエステルセグメントとしては、低温定着性と高温耐オフセット性のバランスに優れるトナーが得られることから、1, 4-シクロヘキサジメタノールとエチレングリコールとテレフタル酸とを共重合させたポリマーに由来することが好ましい。

更に高温耐オフセット性を向上するためには、高融点の結晶性ポリエステルセグメントが好ましく、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリブチレンナフタレート (PBN) 等に由来することが好ましい。

更に低温定着性を向上させ、ブロッキングを防ぐためには高融点結晶性ポリエステルセグメントは、ポリブチレンテレフタレート (PBT) に由来することが好ましい。

【0045】

上記結晶性ポリアミドセグメントは、4-ナイロン、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6, 10-ナイロン、6, 12-ナイロン等の脂肪族ナイロン；芳香族ナイロン、脂環族ナイロン等に由来するもの

が挙げられる。

結晶性ポリアミドセグメントは分子間の凝集力が強いいため、ポリエステルに対して少量用いるだけで耐高温オフセット性を発現させることができ、樹脂自体の強度を増大することができる。

【0.046】

上記非結晶性ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合させてなるポリマーに由来する。

上記ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸これらの無水物及び低級アルキルエステル等のジカルボン酸等が挙げられる。

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の脂肪族ジオール類；1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

なお、これらのモノマーを用いて上記非結晶性ポリエステルセグメントの原料となるポリマーを得るためには、複数種類のジカルボン酸と複数種類のジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合すればよい。

また、ビスフェノールを含む場合は、耐オフセット性に優れるトナー用樹脂が得られる。しかし、ビスフェノールを多量に含むトナー用樹脂は着色する恐れがある。従って、着色のないトナー用樹脂を得たい場合にはジオールとしてビスフェノールを含有しないことが好ましい。

【0047】

上記非結晶性ポリエステルセグメントのガラス転移点温度の下限は30℃、上限は80℃である。30℃未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が十分に得られず、80℃を超えると、低温定着性が大きく悪化する。好ましい下限は40℃、好ましい上限は70℃である。

【0048】

上記非結晶性ポリエステルセグメントのガラス転移点温度は、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸はガラス転移点温度を向上させる働きがあり、セバシン酸やアジピン酸等の長鎖の脂肪族ジカルボン酸はガラス転移点温度を低下させる働きがあるのでこれらのジカルボン酸を適宜組み合わせることにより目的のガラス転移点温度を達成することができる。しかしながら、このように芳香族ジカルボン酸と長鎖の脂肪族ジカルボン酸とを適宜組み合わせることによって目的のガラス転移点温度を達成した場合、軟化温度が高くなりすぎる傾向がある。

そこで、上記非結晶性ポリエステルセグメントは、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる2価の屈曲モノマー又は分岐鎖を有する2価のモノマーのいずれかを少なくとも含有する多価カルボン酸と多価アルコールを含むモノマー混合物を重合させてなるポリマーに由来することが好ましい。これら2価の屈曲モノマーや分岐鎖を有する2価のモノマーを含有するモノマー混合物を重合してなるポリマーは、目的のガラス転移点温度と低い軟化温度をより容易に両立させることができ、セグメントの結晶化を効果的に抑制することができる。

【0049】

上記2価の屈曲モノマーとしては、オルト位又はメタ位がカルボキシル基で置換された芳香族ジカルボン酸、オルト位又はメタ位がヒドロキシル基で置換された芳香族ジオール、非対称位置にカルボキシル基を有する多環芳香族ジカルボン酸、非対称位置にヒドロキシル基を有する多環芳香族ジオール等ポリマーの分子鎖に屈曲した分子構造を導入できるモノマーであればジカルボン酸やジオールに限定されず、例えば、ジカルボン酸の無水物や低級エステル、モノヒドロキシモノカルボン酸等であってもよく、例えば、無水フタル酸、o-フタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸及びこれらの無水物や低級エステル、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸等のモノヒドロキシモノカルボン酸、カテコール等のジオールが挙げられる。

【0050】

また、分岐鎖を有する2価のモノマーは、分岐鎖の立体障害によりブロック共重

合体の結晶化を効果的に抑制する。結晶化を効果的に抑制できる分岐鎖を有するモノマーとしては、分岐アルキル鎖を有する脂肪族ジオールや、分岐アルキル鎖を有する脂環式ジオール等が挙げられる。なお、脂環式ジオールとしては、複数の脂環式ジオールが分岐アルキレン鎖により連結された脂環式ジオールが好ましい。

【0051】

上記分岐鎖を有する2価のモノマーとしては特に限定されず、例えば、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチレングリコール (2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール)、1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール；2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパンのアルキレンオキサイド付加物等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

【0052】

また、上記ブロック共重合体では、非結晶性ポリエステルセグメントと結晶性ポリマーセグメントに、構成モノマーとして、例えばテレフタル酸等の共通のモノマー成分を用いることで両者の相溶性を向上させ、更に透明性を向上させることができる。

また、イソフタル酸を重合させることにより透明性が向上する。

【0053】

上記ブロック共重合体は、架橋構造を有しないことが好ましいが、樹脂のガラス転移点温度を高めて高温耐オフセット性を向上させたい場合には3価以上のアルコールや3価以上のカルボン酸をモノマーとして用いてブロック共重合体に架橋構造を持たせてもよい。

上記3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエルスツール、ソルビツール等が挙げら

れる。

上記3価以上のカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸やこれらの無水物又は低級エステル等が挙げられる。

【0054】

上記ブロック共重合体において、上記高融点結晶性ポリマーセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとの配合量としては、上記高融点結晶性ポリマーセグメントの配合量の好ましい下限が1重量%、好ましい上限が70重量%であり、上記非結晶性ポリエステルセグメントの配合量の好ましい下限が30重量%、好ましい上限が99重量%である。上記高融点結晶性ポリマーセグメントの配合量が1重量%未満であると、高温耐オフセット性が不十分となる場合があり、70重量%を超えると、低温定着性が不十分となる場合がある。上記高融点結晶性ポリマーセグメントの配合量の好ましい下限は3重量%、好ましい上限は70重量%であり、上記非結晶性ポリエステルセグメントの配合量の好ましい下限は30重量%、好ましい上限は97重量%である。

【0055】

上記ブロック共重合体としては、上記高融点結晶性ポリマーセグメントが1, 4-シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、及び、テレフタル酸を重合させてなるポリマーに由来するものであり、上記非結晶性ポリエステルセグメントがテレフタル酸、o-フタル酸、及び、ネオペンチレングリコールを重合させてなるポリマーに由来するものであることが好ましい。

より好ましくは、ジカルボン酸がテレフタル酸70～94.9モル%とo-フタル酸又は無水フタル酸0.1～10モル%、イソフタル酸5～20モル%からなり、ジオールのうち20～100モル%が分岐鎖を有するジオールであることである。

【0056】

上記ブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)の下限は2万であり、上限は2

0 万である。2 万未満であると、十分な耐高温オフセット性が得られず、2 0 万を超えると、低温定着性に劣ったものとなる。好ましい下限は3 万、好ましい上限は1 5 万である。

【0 0 5 7】

本発明3 のトナー用樹脂組成物において、上記非結晶性ポリエステル（A 1）及び非結晶性ポリエステル（B 1）の含有量は、5 0 重量%以上であることが好ましい。5 0 重量%未満であると、低温定着性が悪くなることがある。より好ましくは7 0 重量%以上である。

【0 0 5 8】

また、上記非結晶性ポリエステル（A 1）と上記非結晶性ポリエステル（B 1）との合計に対する上記非結晶性ポリエステル（A 1）の割合は1 0 重量%以上であることが好ましい。1 0 重量%未満であると、得られるトナーの耐久性が劣ったものとなることがある。より好ましくは3 0 重量%以上、更に好ましくは5 0 重量%以上である。

【0 0 5 9】

本発明3 のトナー用樹脂組成物においては、上記ブロック共重合体中の非結晶性ポリマーセグメントと、上記非結晶性ポリエステル（A 1）及び非結晶性ポリエステル（B 1）とが相溶するものであることが好ましい。これらが相溶することによって、本発明3 のトナー用樹脂組成物は無色透明となるため、良好な発色を行うことができるカラートナー用樹脂として好適に用いることができ、また、高い樹脂強度を有しているので、耐高温オフセット性に優れたトナー用樹脂として好適に用いることができる。

なお、上記相溶とは、非結晶性ポリエステルセグメントと非結晶性ポリエステルとが、均一に混和する状態をいい、これらは、完全に相溶しても、また一部が相溶してもよい。

【0 0 6 0】

このように上記ブロック共重合体中の非結晶性ポリマーセグメントと、上記非結晶性ポリエステル（A 1）及び非結晶性ポリエステル（B 1）とが相溶するためには、上記非結晶性ポリマーセグメントと、上記非結晶性ポリエステル（A 1）

及び非結晶性ポリエステル (B 1) とが少なくとも同一のジカルボン酸とジオールとを含有することが好ましい。

即ち、上記非結晶性ポリマーセグメントと上記非結晶性ポリエステル (A 1) 及び非結晶性ポリエステル (B 1) とに使用されるジカルボン酸とジオールは、同一のものを含有することが好ましく、更に好ましくは、同一組成のものをそれぞれ 80 重量%以上含有するものである。これにより、これらは良好に相溶することができる。

【0061】

本発明 4 のトナー用樹脂組成物は、ブロック共重合体、非結晶性ポリエステル (A 2) 及び非結晶性ポリエステル (B 2) を含有する。

上記ブロック共重合体としては、本発明 3 のトナー用樹脂組成物で用いたものと同様のものを用いることができる。

上記非結晶性ポリエステル (A 2) 及び非結晶性ポリエステル (B 2) としては、本発明 2 で用いたものと同様のものを用いることができる。

【0062】

本発明 4 のトナー用樹脂組成物において、上記非結晶性ポリエステル (A 2) 及び非結晶性ポリエステル (B 2) の含有量は、50 重量%以上であることが好ましい。50 重量%未満であると、低温定着性が悪くなることがある。より好ましくは 70 重量%以上である。

【0063】

また、上記非結晶性ポリエステル (A 2) と上記非結晶性ポリエステル (B 2) との合計に対する上記非結晶性ポリエステル (A 2) の割合は 10 重量%以上であることが好ましい。10 重量%未満であると、得られるトナーの耐久性が劣ったものとなることがある。より好ましくは 30 重量%以上、更に好ましくは 50 重量%以上である。

【0064】

本発明 4 のトナー用樹脂組成物においては、上記ブロック共重合体中の非結晶性ポリマーセグメントと、上記非結晶性ポリエステル (A 2) 及び非結晶性ポリエステル (B 2) とが相溶するものであることが好ましい。これらが相溶すること

によって、本発明 4 のトナー用樹脂組成物は無色透明となるため、良好な発色を行うことができるカラートナー用樹脂として好適に用いることができ、また、高い樹脂強度を有しているので、耐高温オフセット性に優れたトナー用樹脂として好適に用いることができる。

なお、上記相溶とは、非結晶性ポリエステルセグメントと非結晶性ポリエステルとが、均一に混和する状態をいい、これらは、完全に相溶しても、また一部が相溶してもよい。

【0065】

このように上記ブロック共重合体中の非結晶性ポリマーセグメントと、上記非結晶性ポリエステル (A 2) 及び非結晶性ポリエステル (B 2) とが相溶するためには、上記非結晶性ポリマーセグメントと、上記非結晶性ポリエステル (A 2) 及び非結晶性ポリエステル (B 2) とが少なくとも同一のジカルボン酸とジオールとを含有することが好ましい。

即ち、上記非結晶性ポリマーセグメントと上記非結晶性ポリエステル (A 2) 及び非結晶性ポリエステル (B 2) とに使用されるジカルボン酸とジオールは、同一のものを含有することが好ましく、更に好ましくは、同一組成のものをそれぞれ 80 重量%以上含有するものである。これにより、これらは良好に相溶することができる。

【0066】

本発明 1、2、3 又は 4 のトナー用樹脂組成物は、更に、融点が 50～120℃である結晶性ポリエステル（以下、低融点結晶性ポリエステル）を含有してもよい。

上記低融点結晶性ポリエステルは、上記高融点結晶性ポリエステルに用いたのと同様の、ジカルボン酸とジオールとを用いて重合することができるが、脂肪族ポリエステルポリマー又は脂環族ポリエステルポリマーに由来することが好ましい。

上記低融点結晶性ポリエステルの融点の好ましい下限は 50℃、好ましい上限は 120℃である。50℃未満であると、耐ブロッキング性に劣ることがあり、120℃を超えると、低温定着性の向上効果が不十分となることがある。

【0067】

上記低融点結晶性ポリエステルを含む樹脂としては、例えば、高融点結晶性ポリエステルセグメントとガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントと低融点結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体や、ガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルに低融点結晶性ポリエステルセグメントを共重合してなるポリエステルブロック共重合体や、低融点結晶性ポリエステルを含む樹脂混合物が挙げられる。

【0068】

上記高融点結晶性ポリエステルセグメントとガラス転移点温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルセグメントと低融点結晶性ポリエステルセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体においては、ポリエステルブロック共重合体に含まれる低融点結晶性ポリエステルセグメントが20重量%以下であり、高融点結晶性ポリエステルセグメントと非結晶性ポリエステルの合計重量を100重量%としたときに、高融点結晶性ポリエステルセグメントが3～70重量%、非結晶性ポリエステルセグメントが97～30重量%であることが好ましく、より好ましくは高融点結晶性ポリエステルセグメントが3～70重量%、低融点結晶性ポリエステルセグメントが0.5～20重量%、非結晶性ポリエステルセグメントが96.5～10重量%である。

【0069】

本発明1、2、3又は4のトナー用樹脂組成物は、更に、重量平均分子量が2万～30万、好ましくは3万～20万の非結晶性ポリエステルを含有することが好ましい。このような高分子量の非結晶性ポリエステルの配合することにより、得られるトナーの耐高温オフセット性を更に向上させることができる。このような高分子量の非結晶性ポリエステルの配合量としては特に限定されないが、トナー用樹脂組成物全体に対して好ましい下限は2重量%、好ましい上限は30重量%である。2重量%未満であると、十分な耐高温オフセット性向上効果が得られないことがあり、30重量%を超えると、低温定着性に劣ることがある。

【0070】

本発明1、2又は3のトナー用樹脂組成物は、結晶核剤を含有することが好まし

い。上記結晶核剤を含有することにより、上記結晶性ポリマー成分の結晶化を促進することができる。上記結晶核剤としては特に限定されないが、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化鉄（III）、酸化チタン等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸鉛、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタン酸カリウム等の無機塩；シュウ酸カルシウム、シュウ酸ナトリウム等の有機酸塩；タルク、カオリン、クレイマイカ、ウオラストナイト等の粘土類等が挙げられる。また、上記結晶核剤の形状としては特に限定されず、板状、球状の他、無定形であってもよい。

【0071】

本発明 1、2、3 又は 4 のトナー用樹脂組成物の酸価としては特に限定されないが、酸価が 10 未満である場合には帯電安定性に優れたトナーを得ることができ、酸価が 10～30 である場合には濡れ性が向上し、定着性、保存性に優れたトナーを得ることができる。

【0072】

本発明 1、2、3 又は 4 のトナー用樹脂組成物は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定した分子量において、重量平均分子量（ M_w ）が 10^6 以上であるポリマー成分が 5 重量%以下であることが好ましい。より好ましくは 1 重量%以下、更に好ましくは 0 重量%である。なお、上記重量平均分子量が 10^6 以上であるポリマー成分量は、ポリマー分子量の測定曲線において、ポリマーの全積分値中における分子量 10^6 以上の部分積分値の面積割合から算出できる。

更に、本発明のトナー用樹脂組成物は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定した分子量において、重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ）が 5 以下であることが好ましい。

【0073】

なお、上記 GPC 測定の方法としては特に限定されず、例えば、GPC 測定装置として日本ミリポアリミテッド社製の HTR-C を用い、カラムには昭和電工社製の HFIP-806M（2 本）を直列につないで使用し、条件として、温度 4

0℃、試料0.1重量%溶液(0.45 μ mのフィルターを通過したもの)、注入量100 μ L、キャリア溶媒として1L当たりトリフルオロ酢酸ナトリウム(TFA)を0.68g含むヒドロキシフルオロイソプロパノールを用い、校正試料として標準ポリスチレンを用いる方法等が挙げられる。

また、GPC測定において本発明のトナー用樹脂組成物を溶解する際に使用する溶媒としては、トナー用樹脂組成物の組成により適宜選択することができ、例えば、ヒドロキシフルオロイソプロパノール、テトラヒドロフラン、クロロホルム等が挙げられる。

【0074】

本発明1、2、3又は4のトナー用樹脂組成物は、周波数15.92Hz、歪み1%、温度60～300℃、昇温速度10℃/分の条件で動的粘弾性試験を行なった時のPa単位で表現される貯蔵弾性率Gが、下記の(a)、(b)又は(c)のいずれかの条件に該当することが好ましい。これにより、低温定着性と耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性をともに満たし、広い温度範囲で良好な定着性を示すトナーを得ることができる。

(a) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(1)で規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも20℃以上、好ましくは50℃以上にわたって存在する。

(b) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(2)で規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも20℃以上、好ましくは50℃以上にわたって存在する。

(c) Xを1以上10未満の実数から選ばれる一定値とした時に下記式(3)で規定する条件を満たす温度領域が、少なくとも20℃以上、好ましくは50℃以上にわたって存在する。

$$G = (X \pm 0.5) \times 10^3 \quad (1)$$

式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

$$G = (X \pm 0.5) \times 10^4 \quad (2)$$

式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

$$G = (X \pm 0.5) \times 10^5 \quad (3)$$

式中、Xは1以上10未満の実数から選ばれる一定値である。

【0075】

本発明3、4のトナー用樹脂組成物に用いるブロック共重合体としては、上記の粘弾性を満たすものであれば好ましいが、例えば、上記結晶性ポリマーセグメントと同組成で重量平均分子量1万の結晶性ポリエステル樹脂を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分でふたたび結晶性ポリエステルの示差熱を測定し、結晶融解吸熱ピークのピーク面積から結晶性ポリエステルの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量（S a）を求め、上記ブロック共重合体を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分でふたたびブロックの示差熱を測定するとともに、測定に使用されたブロック共重合体の樹脂重量から共重合体中の結晶性ポリマーセグメントの樹脂重量を求め、共重合体の結晶部分の結晶融解吸熱ピーク面積から結晶性ポリマーセグメントの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量（S b）を求め、ブロック化率を $(S b / S a) \times 100$ と定義した時に、ブロック化率が10～100%であるものが上記粘弾性を満たすことができる。

なお、これらの粘弾性の測定値は、トナーを用いて測定してもトナー用樹脂組成物と同様に測定することができる。

【0076】

上記ブロック共重合体をブロック重合により製造する際には原料となるポリマー中に残存するエステル化反応触媒の影響によりブロック重合反応の条件下でポリマーがより短いセグメントに分解してしまう傾向にある。更に、得られたブロック共重合体が熔融混練される際にも分解と再結合を繰り返しブロックがより短いセグメントとなることがある。ブロックが短いセグメントとなるとブロック共重合体としての性能が低下するので、ブロックが短いセグメントに分解されずに残っていることが好ましい。

上記ブロック化率は、原料として用いたポリマーが、ブロック共重合体のなかで

どの程度短いセグメントに分解されずに残っているかを示す指標である。即ち、ブロック化率が 1 0 0 % であれば原料として用いたポリマーがすべて短いセグメントに分解されていないことを表す。

なお、基準となる結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量は測定されるブロック共重合体と同じ重量平均分子量とするのが望ましいが、重量平均分子量の違いによる結晶融解ピークの吸熱量の変化はそれほど大きくないので、取り扱いの容易な重量平均分子量 1 万の結晶性ポリエステルを基準とした。

【 0 0 7 7 】

本発明のトナー用樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、例えば、別に調製された、高融点結晶性ポリマー又はブロック共重合体と非結晶性ポリエステルとを、何れもが溶融する温度下で混練する方法等が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

上記高融点結晶性ポリマー、上記結晶性ポリマーセグメント及び非結晶性ポリエステルセグメントの原料となるポリマー、上記非結晶性ポリエステルを製造する方法としては特に限定されないが、例えば、上記の各モノマーを、不活性ガス雰囲気中、エステル化反応触媒存在下にて 1 8 0 ~ 2 9 0 °C の温度でエステル化することにより製造することができる。

【 0 0 7 9 】

上記エステル化反応触媒としては、例えば、酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート等の錫化合物；チタンテトラブトキシド等の金属アルコキシド等が挙げられる。特に、チタン触媒はリン系化合物による触媒作用の抑制効果が大きいため、結晶性ポリエステルポリマーや非結晶性ポリエステルポリマーに触媒が残存した場合にリン系化合物を添加すればブロック重合反応が阻害されず速やかにブロック重合反応を進行させることができる。よって、ブロック重合の際にリン系化合物を添加するとともにポリマーの製造に際してチタン触媒を用いることが好ましい。

【 0 0 8 0 】

上記ブロック共重合体の製造方法としては特に限定されないが、例えば、重量平均分子量 2 0 0 0 ~ 1 0 万の結晶性ポリエステルポリマーと、重量平均分子量 2

000～30000の非結晶性ポリエステルポリマーとを、リン系化合物の存在下でブロック重合する方法等が挙げられる。このような分子量を有する結晶性ポリエステルポリマーと非結晶性ポリエステルポリマーとを用いることにより、反応効率を落とさずに、ブロック化を制御することができる。

上記結晶性ポリエステルの重量平均分子量は、本発明のトナー用樹脂に強度が要求される場合には好ましい下限は5000、好ましい上限は10万であり、より好ましい下限は1万、より好ましい上限は10万である。上記非結晶性ポリエステルの重量平均分子量の好ましい下限は5000、好ましい上限は15万であり、より好ましい下限は1万、より好ましい上限は10万である。

【0081】

上記非結晶性ポリエステルの重量平均分子量を2000～30000に制御するには、減圧せずにエステル化反応を行うことが好ましい。減圧することにより、ポリエステルの粘度及び分子量は大きくなり、ひいてはブロック化反応における反応性が大きく低下する。反応性が低下することにより、反応温度を上昇させる必要が生じたり、反応時間が長くなったりするという不都合が生じる。

【0082】

上記リン系化合物としては特に限定されず、例えば、リン酸、亜リン酸や、それらの塩、フォスフィン等が挙げられる。

上記リン酸や亜リン酸の塩としては、例えば、リン酸エステル、リン酸アミド、亜リン酸エステル、亜リン酸アミド等が挙げられる。特に好ましいものは、リン酸と亜リン酸である。

上記リン系化合物の使用量としては、結晶性ポリエステルポリマーや非結晶性ポリエステルポリマーを製造する際に使用されたエステル化反応触媒の合計量に対して等モルから1.5倍モルであることが好ましい。等モル未満であると、得られたポリマーに残存するエステル化反応触媒が、ブロック重合を行なう際の反応条件で結晶性ポリエステルポリマーや非結晶性ポリエステルポリマーを低分子量のセグメントに切断するとともに、一端切断されたセグメントが再度ブロック重

合するので分子量の小さいポリマーがブロック重合されたポリエステル樹脂になる傾向にあり、1.5倍モルを越えると、リン系化合物がほとんどのポリエステルポリマーの末端に結合してしまうのでブロック重合が阻害され温和な条件で十分な重合速度を得ることが困難になる。

【0083】

上記ブロック共重合体を製造する具体的な方法としては、結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとをそれぞれ重合した後、ブロック重合させる3つの反応容器を用いた製造方法や、非結晶性ポリエステルの重合途中又は重合終了後に、あらかじめ別途重合しておいた結晶性ポリマーを添加し、ブロック重合させる、又は、結晶性ポリマーの重合途中又は重合終了後に、あらかじめ別途重合させた非結晶性ポリエステルの添加し、ブロック重合させる2つの反応容器を用いた製造方法が挙げられる。

特に、2つの反応容器を用いた製造方法は反応容器の数が少ないので工程を短縮することができ好ましい。

【0084】

上記の2つの反応容器を用いたブロック共重合体の製造方法としては、例えば、非結晶性ポリエステルの重合した反応容器に、あらかじめ別途重合した結晶性ポリマー及び亜リン酸を加え、窒素ガス雰囲気下、常圧、250℃で加熱し、結晶性ポリエステルが十分に熔融した後、ブロック化反応を250℃、攪拌回転数60rpmで10分間継続し、ついで、反応系内を665Pa以下に減圧し、250℃、攪拌回転数60rpmで10分間反応させる方法や、非結晶性ポリエステルの重合した後、この反応容器にあらかじめ重合させた結晶性ポリマー及び亜リン酸を加え、窒素ガス雰囲気下、常圧、250℃で加熱し、結晶性ポリマーが十分に熔融した後、ブロック化反応を240℃、攪拌回転数60rpmで30分間継続し、ついで、反応系内を665Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで30分間反応させる方法等が好ましい。また、ブロック重合時に反応容器内を減圧することが好ましい。

【0085】

これにより結晶性ポリマー及び／又は非結晶性ポリエステルに含まれる低分子量

ポリマーや反応で生成した減圧下での揮発性ポリマーが系外へ除去され、エステル交換反応の平衡関係をポリマーが高分子量化しやすい方向に移行させることができる。また、減圧を行わない場合に比べてポリマーが低分子量のセグメントに切断されにくいので、分子量の大きい重合体を得ることも可能である。なお、減圧にともなって低分子量ポリマーや反応で生成した減圧下での揮発性ポリマーが系外に除去されるので低分子量成分が減少し分子量の大きい重合体が生成する。

【0086】

上記ブロック重合を行う際の反応温度は結晶性ポリマーの融点以上であることが必要である。結晶性ポリマーを均一に溶融させることによって、ブロック化のためのエステル交換反応を円滑に進めるためには反応系の温度は高い方が望ましいが、この場合、反応の制御が困難でランダム化しやすく、熱劣化や着色が起こりやすくなる。そこで、反応系の温度を一旦、結晶性ポリマーの融点以上で保持し、結晶性ポリマーを十分に溶融させた後、反応系の温度を結晶が析出しない範囲で低下させ、その温度で反応を継続させることが反応の制御及び熱劣化や着色の防止の面で好ましい。

【0087】

ブロック重合を行う際の反応温度は220～270℃が好ましい。反応温度が220℃未満であると、反応性が不十分であり、270℃を超えると、熱劣化や着色が起こりやすくなる。

また、ブロック重合を行う際の混合方法としては特に限定されず、例えば、溶融混合、熱混練による混合、溶媒に溶解させることによる混合等が挙げられる。なかでも、得られるブロック共重合体の反応が制御しやすい点より、溶融混合が好適に用いられる。

【0088】

本発明1、2、3又は4のトナー用樹脂組成物を用いれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナーを作製することができる。

本発明のトナー用樹脂組成物においては、上記高融点結晶性ポリマー又は上記ブロック共重合体中の高融点結晶性ポリマーセグメントが物理的架橋構造を形成す

るものと考えられる。本明細書において物理的架橋構造とは、ポリマー鎖が化学結合を介して架橋しているのではなく、ポリマー鎖間の相互作用により疑似架橋を形成している状態をいう。物理的架橋は化学的架橋と異なり、温度の上昇や強い圧力等によって相互作用が弱くなることから、低温では物理的架橋構造をとって流動しないポリマー成分も、温度の上昇や強い圧力等により流動することが可能となる。

従来のポリエステル系トナーでは、通常3官能以上の多官能モノマーを共重合することによって、ポリマー内に化学的架橋構造を形成させ、耐高温オフセット性を保持させていた。しかしながら、このような方法では、ポリマー中に溶解しない成分が存在するために、定着ロールで定着後の印字表面に凹凸が生じるために光沢が劣ったり、低温定着性にも限界があった。

【0089】

本発明1、2、3又は4のトナー用樹脂組成物は、物理的架橋構造を形成しうる高融点結晶性ポリマー又は高融点結晶性ポリマーセグメントと、物理的架橋構造を形成しない非結晶性ポリエステル又は非結晶性ポリエステルセグメントを含有することにより、耐高温オフセット性の向上と同時に、光沢及び低温定着性の向上が可能となった。即ち、物理的架橋構造を形成し得るポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せず低ガラス転移点温度のポリマー成分とを含有することにより、ポリマー粘度が上昇するために耐オフセット性が向上でき、一方、定着ロールによる加圧時にはポリマーの粘度が低下するために印字表面の平滑性が増し、光沢が良くなると同時に低温定着性も向上したものと考えられる。

【0090】

更に、本発明のトナー用樹脂組成物では、高融点結晶性ポリマー又はブロック共重合体に重量平均分子量又は熔融粘度の異なる2種類の非結晶性ポリエステルを加えることにより、高温耐オフセット性、耐ブロッキング性、透明性を損なうことなく低温定着性や粉碎性を向上させることができる。即ち、重量平均分子量又は熔融粘度の低い非結晶性ポリエステルを加えれば、低温定着性や粉碎性は向上させることができるが、この場合、耐ブロッキング性及び耐久性は大きく悪化してしまう。本発明では、比較的重量平均分子量の大きい又は熔融粘度の高い非結

晶性ポリエステル (A 1) 又は非結晶性ポリエステル (A 2) を加えることにより耐ブロッキング性及び耐久性を向上させると同時に、これらよりも重量平均分子量の小さい又は溶融粘度の低い非結晶性ポリエステル (B 1) 又は非結晶性ポリエステル (B 2) を組み合わせて用いることで低温定着性や粉砕性をも向上させることができる。

【0091】

本発明 1、2、3 又は 4 のトナー用樹脂組成物をバインダー樹脂として用いて、必要に応じて、離型剤、着色剤、電荷制御剤、磁性体、ゴム状ポリマー、スチレン-アクリル酸エステル共重合体からなるトナー用樹脂、キャリア、クリーニング性向上剤等と混合することにより、トナーを製造することができる。このようなトナーもまた、本発明の 1 つである。

なお、本発明のトナーは、本発明 1、2、3 又は 4 のトナー用樹脂組成物を用いることにより低温定着性及び耐高温オフセット性の両方に優れていることから、離型剤を含有していなくてもよい。本発明のトナーが離型剤を含有しない場合は、透明性が一層向上したトナーとなる。

【0092】

上記離型剤としては特に限定されず、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィン系ワックス；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪族エステル系ワックス；脱酸カルナバワックス；バルチミン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和脂肪族酸系ワックス；プラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪族酸系ワックス；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール系ワックスや脂肪族アルコール系ワックス；ソルビトール等の多価アルコール系ワックス；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド系ワックス；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド系ワックス；エチレンビスオレイ

ン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和酸アミド系ワックス；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族ビスアミド系ワックス；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩；スチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーをポリオレフィンにグラフト重合させたグラフト変性ワックス；ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールとを反応させた部分エステルワックス；植物性油脂を水素添加して得られるヒドロキシル基を有するメチルエステルワックス；エチレン成分の含有割合が高いエチレン-酢酸ビニル共重合体ワックス；アクリル酸等の飽和ステアリルアクリレートワックス等の長鎖アルキルアクリレートワックス；ベンジルアクリレートワックス等の芳香族アクリレートワックス等が挙げられる。なかでも、長鎖アルキルアクリレートワックスや芳香族アクリレートワックスは、トナー用樹脂組成物との相溶性に優れ透明性の高いトナーが得られることから好適である。

これらの離型剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよいが、特に融点が30℃以上異なる2種以上の離型剤を併用することが好ましい。

上記離型剤のトナー中における大きさとしては特に限定されないが、長径が2 μ m以下であることが好ましい。

【0093】

上記着色剤としては特に限定されず、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローダミン-B、アゾ系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、スレン系顔料、インジコ系顔料、キノフタロン、ジケトピロロピロール、キナクリドン等が挙げられる。

これらの着色剤の配合量の好ましい下限は、通常、トナー用樹脂組成物100重量部に対して1重量部、好ましい上限は10重量部である。

【0094】

上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との2種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負帯電用電荷制御剤としては、例えば、クロム錯体、鉄錯体等が挙げられる。なかでも、酸変性荷電制御剤が好適であり、サリチル酸変性であるとトナー用樹脂組成物と架橋してゴム弾性を発現する。ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム錯体ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛錯体等のアルキル置換サリチル酸の金属錯体は、無色又は淡色であるためトナーの色調に影響を与えないので好ましい。また、上記電荷制御剤としては、荷電制御樹脂(CCR)も好適に用いることができる。上記荷電制御樹脂としては、例えば、4級アンモニウム塩を含むモノマー、有機フッ素系モノマー、スルホン酸基含有モノマー、フェニルマレイミド系モノマー等を共重合したスチレンアクリルポリマー等が挙げられる。

これらの電荷制御剤の配合量の好ましい下限は、通常、トナー用樹脂組成物100重量部に対して0.1重量部、好ましい上限は10重量部である。

【0095】

上記磁性体としては、例えば、商品名「TAROX BLシリーズ」(チタン工業社製)、商品名「EPTシリーズ」、商品名「MATシリーズ」、商品名「MTSシリーズ」(いずれも戸田工業社製)、商品名「DCMシリーズ」(同和鉄粉社製)、商品名「KBCシリーズ」、商品名「KBIシリーズ」、商品名「KBFシリーズ」、商品名「KBPシリーズ」(いずれも関東電化工業社製)、商品名「Bayoxide Eシリーズ」(Bayer AG社製)等が挙げられる。

【0096】

上記ゴム状ポリマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム(アクリロニトリル-ブタジエン共重合体)、クロロプレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリウレタンエラストマー、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロスルフィン化ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、塩素化ポリ

エチレン、エピクロロヒドリンゴム、ニトリルイソプレングム等の合成ゴム、ポリエステルエラストマー、ウレタンエラストマー等のエラストマー、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体、スチレンーエチレンブチレンーすチレンブロック共重合体、スチレンーエチレンプロピレンーすチレンブロック共重合体等の芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とのブロック共重合体が挙げられる。なお、ブロック共重合体にはスチレンーブタジエンブロック共重合体やスチレンーイソプレンブロック共重合体等が混合されてあってもよく、これらの水素添加物が混合されてあってもよい。

また、末端に水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基等の極性基を有する芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体からなるゴム状ポリマーは、トナーとの親和性に優れるので好ましい。これら末端に極性基を有するブロック共重合体はリビング重合により得ることができる。

ゴム状ポリマーは、トナーに含まれる樹脂の樹脂強度を向上させることができる。よって、ゴム状ポリマーを含有するトナーは、トナーのフィルミング現象を防止することができ、また、高い樹脂強度が必要な非磁性1成分トナーに好適なトナーが得られる。

【0097】

上記キャリアとしては、例えば、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属単体、合金、酸化物、フェライト等が挙げられる。キャリアは表面が酸化されていてもよい。また、キャリア表面がポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレンポリマー、ポリフッ化ビニリデン、シリコーンポリマー、ポリエステル、ジ-*tert*-ブチルサリチル酸の金属錯体、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン塩基性染料、シリカ粉末、アルミナ粉末等で被覆されていてもよい。キャリアを被覆することにより好ましい摩擦帯電性をキャリアに付与することができる。

【0098】

上記クリーニング性向上剤としては、トナー粒子と混合することによりトナーの流動性が向上するものであれば特に限定されない。トナーの流動性が向上するとトナーがクリーニングブレードに付着しにくくなる。例えば、フッ化ビニリデンポリマー等のフッ素系ポリマー粉末、アクリル酸エステルポリマー等のアクリル系ポリマー粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の脂肪酸金属塩粉末、酸化亜鉛粉末、酸化チタン粉末等の金属酸化物粉末、微粉末シリカ粉末、シランカップリング剤やチタンカップリング剤やシリコンオイル等により表面処理が施されたシリカ粉末、ヒュームドシリカ等が挙げられる。また、上記クリーニング性向上剤としては、アクリル系ポリマーやスチレン系ポリマー等からなる粒径 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の球体も好適に用いることができる。

【0099】

本発明のトナーは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が2000以下の位置にピークが認められることが好ましい。これにより定着性が向上する。また、本発明のトナーは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が1万以上の位置にピークが認められることが好ましい。これにより耐水性が向上する。

【0100】

本発明のトナーの粒径としては特に限定されないが、 $5 \mu\text{m}$ 以下である場合には特に高い画質が得られる。

本発明のトナーの含水分量としては特に限定されないが、好ましい下限は0.01重量%、好ましい上限は0.2重量%である。0.01重量%未満であると、製造上の問題から製造が困難となり、0.2重量%を超えると、十分な帯電安定性が得られないことがある。

本発明のトナーの安息角としては特に限定されないが、 23°C 、湿度60%における安息角の好ましい下限は1度、好ましい上限は30度である。1度未満であると、トナーのハンドリングが困難となることがあり、30度を超えると、トナーの流動性が不足することがある。なお、上記トナーの安息角は、例えば、パウダーテスター（例えば、ホソカワミクロン社製PT-N型等）等により測定する

ことができる。

【0 1 0 1】

本発明のトナーの表面粗さとしては特に限定されないが、好ましい下限は $0.01\ \mu\text{m}$ 、好ましい上限は $2\ \mu\text{m}$ である。 $0.01\ \mu\text{m}$ 未満であると、印字を行うことが困難となることがあり、 $2\ \mu\text{m}$ を超えると得られる画像の表面光沢が不十分となることがある。なお、上記表面粗さは、本発明のトナーを用いて印字した画像の印字部を J I S B 0 6 0 1 に算術平均粗さ (R a) の測定方法として規定される方法により測定することができる。

本発明のトナーを、特に表面光沢に優れることが要求される用途に用いる場合には、本発明のトナーの粘度としては、 150°C における熔融粘度の好ましい下限が $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、好ましい上限が $5\text{万mPa}\cdot\text{s}$ である。 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると、保存性が劣ることがあり、 $5\text{万mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、十分な表面光沢が得られないことがある。より好ましい上限は $1\text{万mPa}\cdot\text{s}$ である。

【0 1 0 2】

本発明のトナーは、離型オイルが塗布された定着ローラにより定着されてもよいが、定着ローラに離型オイルが塗布されていなくても良好な定着性を発現することができる。

【0 1 0 3】

本発明のトナーは、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れるため、スイッチをいれてから印刷が可能になるまでの時間を短縮することができるので、経済的であり、更に、ローラの温度が下がっても画像の鮮明性を維持することができるので、印刷の高速化を図ることができる。本発明のトナーは無色透明であるので、所望の色を容易に調整することができる。

また、本発明 1、2、3 又は 4 のトナー用樹脂組成物に用いる結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとは、架橋したり、別に高分子量樹脂を配合したりせずとも、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れるトナーを得ることができる。このような非架橋のトナー用樹脂組成物を用いたトナーは、架橋

したり高分子量樹脂を含んだりしたトナー用樹脂を用いたトナーに比べて粉碎されやすく、シャープな溶融特性を示し、光沢のある定着画像が得られる。

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0104】

(実施例1)

＜高融点結晶性ポリエステル（共重合用）の製造＞

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸100モル、ジオール成分として1,4-ブタンジオール120モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB)0.05モルを仕込み、220℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、高融点結晶性ポリエステルを得た。

【0105】

＜非結晶性ポリエステル（共重合用）の製造＞

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸ジメチル95モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸ジメチル5モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール70モル、他のジオールとしてエチレングリコール50モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB)0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

【0106】

<ポリエステルブロック共重合体の製造>

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、得られた高融点結晶性ポリエステル30重量%、非結晶性ポリエステル70重量%、及び亜リン酸を結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルの製造に際して使用されたTTBの合計量の等モルよりやや過剰となる0.11モル仕込み、反応容器中の結晶が熔融したところで温度を一定に保ち、系内を5 mmHg以下に減圧し、攪拌回転数60 rpmで反応させ、当初濁っていた反応容器内の溶融体が透明になったところで反応を終了し、ポリエステルブロック共重合体を得た。

【0107】

<非結晶性ポリエステル (A) の製造 (ブレンド用) >

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸5モル、無水フタル酸5モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール60モル、他のジオールとしてエチレングリコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB) 0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル (A) を得た。

【0108】

＜非結晶性ポリエステル（B）の製造（ブレンド用）＞

6 0 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 9 0 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 1 0 モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 5 5 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 5 5 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド（T B B）0. 0 5 モルを仕込み、2 0 0 ℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、6 0 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mm H g 以下に減圧し、2 4 0 ℃、攪拌回転数 6 0 r p m で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル（B）を得た。

【0 1 0 9】

＜トナー樹脂組成物およびトナーの製造＞

得られたポリエステルブロック共重合体 3 0 重量部、非結晶性ポリエステル（A）3 5 部及び非結晶性ポリエステル（B）3 5 部を熔融混練してトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物 1 0 0 重量部に荷電制御剤（T N - 1 0 5：保土谷化学社製）1 重量部、カーミン 6 B に属するマゼンダ顔料 5 重量部、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、1 3 0 ℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル（ラボジェット：日本ニューマチック社製）で微粉碎して、平均粒径約 8 ～ 1 2 μ m のトナー粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機（M D S - 2：日本ニューマチック社製）で分級して、平均粒径約 1 0 μ m のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末 1 0 0 重量部に、疎水性シリカ（R 9 7 2：日本アエロジル社製）1. 0 重量部を均一に混合（外添）してトナーを製造した。

【0 1 1 0】

（実施例 2）

＜高融点結晶性ポリエステル（共重合用）の製造＞

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 100 モル、ジオール成分として 1, 4-シクロヘキサンジメタノール 70 モル及びエチレングリコール 50 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TTB) 0.05 モルを仕込み、220℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、高融点結晶性ポリエステルを得た。

【0111】

<非結晶性ポリエステル (共重合用) の製造>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸ジメチル 90 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸ジメチル 10 モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 90 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 50 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TTB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

【0112】

<ポリエステルブロック共重合体の製造>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、高融点結晶性ポリエステル 10 重

量%、非結晶性ポリエステル90重量%、及び亜リン酸を結晶性ポリエステルオリゴマーと非結晶性ポリエステルオリゴマーの製造に際して使用されたTTBの合計量の等モルよりやや過剰となる0.11モル仕込み、反応容器中の結晶が熔融したところで温度を一定に保ち、系内を5mmHg以下に減圧し、攪拌回転数60rpmで反応させ、当初濁っていた反応容器内の溶融体が透明になったところで反応を終了し、ポリエステルブロック共重合体を得た。

【0113】

<非結晶性ポリエステル(A)の製造(ブレンド用)>

60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸90モル、屈曲モノマー成分として無水フタル酸10モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール60モル、他のジオールとしてエチレングリコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB)0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル(A)を得た。

【0114】

<非結晶性ポリエステル(B)の製造(ブレンド用)>

60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸10モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール55モル、他のジオールとしてエチレングリコール55モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB)0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出し

なくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、6 0 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mm H g 以下に減圧し、2 4 0 ℃、攪拌回転数 6 0 r p m で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル (B) を得た。

【0 1 1 5】

<トナー樹脂組成物およびトナーの製造>

得られたポリエステルブロック共重合体 2 0 重量部、非結晶性ポリエステル (A) 6 0 部及び非結晶性ポリエステル (B) 2 0 部を熔融混練してトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物 1 0 0 重量部に荷電制御剤 (T N - 1 0 5 : 保土谷化学社製) 1 重量部、カーミン 6 B に属するマゼンダ顔料 5 重量部、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、1 3 0 ℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (ラボジェット : 日本ニューマチック社製) で微粉碎して、平均粒径約 8 ~ 1 2 μ m のトナー粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機 (M D S - 2 : 日本ニューマチック社製) で分級して、平均粒径約 1 0 μ m のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末 1 0 0 重量部に、疎水性シリカ (R 9 7 2 : 日本アエロジル社製) 1 . 0 重量部を均一に混合 (外添) してトナーを製造した。

【0 1 1 6】

(実施例 3)

<結晶性ポリエステルの製造>

6 0 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 1 0 0 モル、ジオール成分として 1, 4 - ブタンジオール 1 2 0 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (T B B) 0 . 0 5 モルを仕込み、2 2 0 ℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、6 0 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に

、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、高融点結晶性ポリエステルを得た。

【0117】

＜非結晶性ポリエステル（A）の製造（ブレンド用）＞

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、屈曲モノマー成分として無水フタル酸 10 モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 60 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 60 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド（TBB）0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル（A）を得た。

【0118】

＜非結晶性ポリエステル（B）の製造（ブレンド用）＞

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 10 モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 55 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 55 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド（TBB）0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240

℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル (B) を得た。

【0119】

＜トナー樹脂組成物およびトナーの製造＞

得られた高融点結晶性ポリエステル 5 重量部、非結晶性ポリエステル (A) 15 部及び非結晶性ポリエステル (B) 80 部を熔融混練してトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物 100 重量部に荷電制御剤 (TN-105: 保土谷化学社製) 1 重量部、カーミン 6B に属するマゼンダ顔料 5 重量部、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (ラボジェット: 日本ニューマチック社製) で微粉碎して、平均粒径約 8~12 μm のトナー粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機 (MDS-2: 日本ニューマチック社製) で分級して、平均粒径約 10 μm のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末 100 重量部に、疎水性シリカ (R972: 日本アエロジル社製) 1.0 重量部を均一に混合 (外添) してトナーを製造した。

【0120】

(実施例 4)

＜ポリエステルーポリアミドブロック共重合体の製造＞

60L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計および払取装置を設置し、窒素ガス雰囲気にて、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸ジメチル 50 mol、分岐モノマー成分として、ネオペンチルグリコール 50 mol、他のジオール成分として、エチレングリコール 50 mol、エステル化触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 mol を仕込むとともに、アミドポリマーとして市販の重量平均分子量 4 万、融点 230℃ の 6-ナイロン (東洋紡社製 T-850) を生成ポリマーの 10 重量% に相当する量である 1.34 kg 同時に仕込んだ。

200℃で、生成するメタノールを蒸留塔から留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔からメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。エステル化反応終了後、60L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖す

るとともに、真空ポンプからのラインを開き、反応系を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃攪拌回転数 60 rpm で、縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、エステルポリマーを得るとともに 6-ナイロンとブロック重合させた。反応がほぼ終了した時点で亜リン酸 0.06 モルを加え 5 分間混合攪拌して、ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を得た。

【0121】

<非結晶性ポリエステル (A) の製造 (ブレンド用)>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、屈曲モノマー成分として無水フタル酸 10 モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 60 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 60 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル (A) を得た。

【0122】

<非結晶性ポリエステル (B) の製造 (ブレンド用)>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 10 モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 60 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 60 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TBB) 0.05 モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル(B)を得た。

【0123】

<トナーの製造>

トナー用樹脂として上記ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体35重量部及びブレンド用の非結晶性ポリエステル65重量部に荷電制御剤(TN-105:保土谷化学社製)1重量部、カーミン6Bに属するマゼンダ顔料5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル(ラボジェット:日本ニューマチック社製)で微粉碎して、平均粒径約8~12 μmのトナー粉末を得た。

更に、このトナー粉末を分級機(MDS-2:日本ニューマチック社製)で分級して、平均粒径約10 μmのトナー微粉末を得た。このトナー微粉末100重量部に、疎水性シリカ(R972:日本アエロジル社製)0.3重量部を均一に混合(外添)してトナーを製造した。

【0124】

(実施例5、6)

ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体およびブレンド用の非結晶性ポリエステルの製造において、各成分の仕込み量を表に示したように変更した以外は実施例4と同様にしてトナー用樹脂を得た。

得られたトナー用樹脂を用いて実施例4と同様にしてトナーを製造した。

【0125】

(比較例1)

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸99モル、トリメリット酸1モル、ジオール成分としてビスフェノールAプロピレンオキシド付加物105モル、エステル化縮合触媒としてジブチル錫オキシド0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔よ

り留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

得られた非結晶性ポリエステルのみをトナー用樹脂として用いた以外は実施例1と同様にしてトナーを製造した。

【0126】

(評価)

各実施例及び比較例で作製したトナーについて、以下の方法により評価を行った。結果は表1及び表2に示した。

【0127】

[重量平均分子量]

(1) 結晶性ポリエステル

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のHFIP-806M(2本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.1重量%ヒドロキシフルオロイソプロパノール(HFIP)溶液(0.45 μmのフィルターを通過したもの)、注入量は100 μL、キャリア溶媒としては1 L当たりTFAを0.68 g含むHFIPを用いた。校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

【0128】

(2) 非結晶性ポリエステルおよびポリエステルブロック共重合体

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のKF-800P(1本)、KF-806M(2本)、KF-802.5(1本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.2重量%THF溶液(0.45 μmのフィルターを通過したもの)、注入量は100 μL、キャリア溶媒はTHF、校正試

料として標準ポリスチレンを用いた。

【0129】

[ガラス転移温度 (T_g)]

示差走査熱量計としてセイコー電子工業社製のDSC-6200Rを用いて、昇温速度10℃/分で、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格(9.3「ガラス転移温度の求め方」)に記載されている中間ガラス転移温度を求めた。

【0130】

[結晶融点 (T_m)]

示差走査熱量計としてセイコー電子工業社製のDSC-6200Rを用いて、昇温速度10℃/分で試料の10mgを加熱し、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格(9.1「融解温度の求め方」)に記載されている融解ピーク値を求め、これを結晶融点 T_m とした。

【0131】

[粘度]

高化式フローテスターを用い、荷重980N、温度150℃で樹脂の溶融粘度を測定した。

【0132】

[色調]

各実施例及び比較例で得られたトナー用樹脂の色を目視にて観察した。

【0133】

[ブロッキング]

得られたトナー10gを100mLサンプル瓶に取り、50℃の恒温槽中に8時間放置した後、パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)を用いて250 μ mのフィルターでふるいにかけてフィルター上に凝集物が残存するかを観察し、凝集物がある場合には、トナー重量に対する凝集物の重量(重量%)を求めた。

【0134】

[フィルミング評価]

1万枚印刷を行い、定着ローラにトナーが付着していないかを目視で観察し、トナーの付着が見られないものをフィルミングなしと評価した。

【0135】

[グロス評価]

グロスメータ（光沢度計、スガ試験機社製、UGV-50）を用い、本発明のトナー用樹脂を用いて調製した黒色トナーで黒く塗りつぶされた試験紙をグロスメータに取り付け反射角が75度となるよう光路を設定し光沢度を測定した。

【0136】

[高温オフセット温度及び低温オフセット温度]

各実施例及び比較例で得たトナー6.5重量部を平均粒径50～80 μ mの鉄粉キャリア93.5重量部と混合して現像剤を作製した。電子写真複写機としてコニカ社製のUBIX4160AFを熱定着ローラの設定温度が最大240℃まで変えられるように改造したものを用いた。

熱定着ローラの設定温度を段階的に変化させて、各設定温度の熱定着ローラによって未定着トナー像を転写紙に定着させた複写物を得た。

得られた複写物の余白部分や定着画像がトナーにより汚されているか否かを観察し、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値を高温オフセット温度とし、最小値を低温オフセット温度とした。

【0137】

[トナーの最低定着温度]

電子写真複写機の熱定着ローラの設定温度を段階的に変えて複写を行ない、余白部分や定着画像にかぶりが発生することなく余白部分や定着画像がトナーにより汚されておらず、得られた複写物の定着画像をタイプライター用砂消しゴムで擦ったとき、定着画像の濃度の低下が10%未満である場合を定着良好と判定し、その時の最低温度を求めた。

なお、画像の濃度はマクベス光度計を用いて測定した。

【0138】

【表 1】

				実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ポリエステル	結晶性	モノ原料	テレフタル酸(mol)	-	-	100	-
			イソフタル酸(mol)	-	-	-	-
			無水フタル酸(mol)	-	-	-	-
			ネオヘンチルグリコール(mol)	-	-	-	-
			エチレングリコール(mol)	-	-	-	-
			1,4-ブタンジオール(mol)	-	-	120	-
	評価	融点(℃)	-	-	228	-	
	重量平均分子量	-	-	280000	-		
ポリエステルブロック共重合体	原料モノマー	高融点結晶性ポリエステル	テレフタル酸(mol)	100	100	-	-
			1,4-シクロヘキサジメタノール	-	70	-	-
			エチレングリコール(mol)	-	50	-	-
			1,4-ブタンジオール(mol)	120	-	-	-
			融点(℃)	230	220	-	-
			分子量	30000	15000	-	-
		非結晶性ポリエステル	テレフタル酸ジメチル(mol)	95	90	-	-
			イソフタル酸ジメチル(mol)	5	10	-	-
			ネオヘンチルグリコール(mol)	70	90	-	-
			エチレングリコール(mol)	50	30	-	-
			ガラス転移点温度(℃)	68	63	-	-
			分子量	100000	30000	-	-
	配合	高融点結晶性ポリエステル(重量%)	30	10	-	-	
		非結晶性ポリエステル(重量%)	70	90	-	-	
		評価	重量平均分子量	80000	28000	-	-
			ガラス転移点温度(℃)	67	62	-	-
			結晶融点(℃)	223	205	-	-
			色調	無色透明	無色透明	-	-
非結晶性(A)	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	90	90	90	99	
		イソフタル酸(mol)	5	-	-	-	
		無水フタル酸(mol)	5	10	10	-	
		ネオヘンチルグリコール(mol)	60	60	60	-	
		エチレングリコール(mol)	60	60	60	-	
		ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(mol)	-	-	-	105	
	評価	トリメリット酸(mol)	-	-	-	1	
		ガラス転移温度(℃)	60	61	62	58	
		重量平均分子量	17000	18000	20000	250000	
		粘度(mPa・s)	8000	9000	-	-	
非結晶性	モノ原料	テレフタル酸(mol)	90	90	90	-	
		イソフタル酸(mol)	10	10	10	-	
		無水フタル酸(mol)	-	-	-	-	
		ネオヘンチルグリコール(mol)	55	55	55	-	
		エチレングリコール(mol)	55	55	55	-	
		トリメリット酸(mol)	-	-	-	-	
	評価	ガラス転移温度(℃)	55	55	54	-	
		重量平均分子量	5000	5000	4500	-	
		粘度(mPa・s)	1400	1400	-	-	
		トナー用樹脂配合	結晶性ポリエステル(重量部)	-	-	5	-
ポリエステルブロック共重合体(重量部)	30		20	-	-		
非結晶性ポリエステル(A)(重量部)	35		60	80	100		
非結晶性ポリエステル(B)(重量部)	35		20	15	-		
トナー評価	樹脂の色調		無色半透明	無色半透明	無色透明	淡黄色半透明	
	ブロッキング(重量%)	0.5	0.5	0.5	9		
	フィルミング評価	なし	なし	なし	極少		
	グロス評価	31	34	38	1		
	高温オフセット温度(℃)	230	220	225	160		
	低温オフセット温度(℃)	110	110	120	130		
	最低定着温度(℃)	115	115	125	135		

【0139】

【表 2】

				実施例4	実施例5	実施例6		
ポリエステルブロック共重合体	原料モノマー	ポリアミド	ナイロン種類	6-ナイロン	6-ナイロン	6,6-ナイロン		
			融点(℃)	230	220	256		
			重量平均分子量	30000	40000	40000		
		非結晶性ポリエステル	テレフタル酸ジメチル(mol)	50	50	45		
			アジピン酸ジメチル(mol)	—	—	5		
			ネオペンチルグリコール(mol)	50	50	50		
			エチレングリコール(mol)	50	50	50		
		配合	ポリアミド(重量%)			10	20	30
			非結晶性ポリエステル(重量%)			90	80	70
		評価	重量平均分子量			80000	150000	180000
	ガラス転移点温度(℃)			69	63	64		
結晶融点(℃)			177	187	211			
色調			無色透明	無色透明	無色透明			
非結晶性ポリエステル(A)	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	90	90	90			
		イソフタル酸(mol)	—	—	—			
		無水フタル酸(mol)	10	10	10			
		ネオペンチルグリコール(mol)	60	60	60			
		エチレングリコール(mol)	60	60	60			
		ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(mol)	—	—	—			
		トリメリット酸(mol)	—	—	—			
	評価	ガラス転移温度(℃)	60	61	61			
		重量平均分子量	17000	18000	18000			
		粘度(mPa・s)	8000	9000	9000			
非結晶性ポリエステル(B)	原料モノマー	テレフタル酸(mol)	90	90	90			
		イソフタル酸(mol)	10	10	10			
		無水フタル酸(mol)	—	—	—			
		ネオペンチルグリコール(mol)	55	55	55			
		エチレングリコール(mol)	55	55	55			
		ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(mol)	—	—	—			
		トリメリット酸(mol)	—	—	—			
	評価	ガラス転移温度(℃)	55	55	54			
		重量平均分子量	5000	5000	4500			
		粘度(mPa・s)	1400	1400	1300			
トナー用樹脂配合	結晶性ポリエステル(重量部)			—	—	—		
	ポリエステルブロック共重合体(重量部)			30	20	10		
	非結晶性ポリエステル(A)(重量部)			35	60	70		
	非結晶性ポリエステル(B)(重量部)			35	20	20		
トナー評価	樹脂の色調			無色半透明	無色半透明	無色透明		
	ブロッキング(重量%)			0.5	0.0	0.0		
	フィルミング評価			なし	なし	なし		
	グロス評価			31	32	35		
	高温オフセット温度(℃)			200	210	230		
	低温オフセット温度(℃)			110	110	110		
	最低定着温度(℃)			100	100	100		

【0140】

【発明の効果】

本発明によれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供する。

【解決手段】 融点が 1 4 0 ～ 2 8 0 ℃ の結晶性ポリマー、ガラス転移温度が 5 0 ～ 8 0 ℃ である非結晶性ポリエステル (A 1) 、及び、ガラス転移温度が 5 0 ～ 7 0 ℃ であって重量平均分子量が 3 0 0 0 ～ 8 0 0 0 である非結晶性ポリエステル (B 1) を含有するトナー用樹脂組成物であって、前記非結晶性ポリエステル (B 1) の重量平均分子量は、前期非結晶性ポリエステル (A 1) の重量平均分子量よりも小さいものであるトナー用樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 9 6 6 9
受付番号	5 0 2 0 1 5 4 1 0 1 8
書類名	特許願
担当官	野本 治男 2 4 2 7
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 2 3 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月11日

次頁無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 9 6 6 9
受付番号	5 0 2 0 1 5 4 1 0 1 8
書類名	特許願
担当官	野本 治男 2 4 2 7
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 9 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月11日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 9 9 6 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社